



TITLE:

Transition-Metal-Catalyzed Reductive Transformation of Carboxylic Acid Derivatives Using Hydrosilanes( Digest\_要約 )

AUTHOR(S):

Cong, Cong

---

CITATION:

Cong, Cong. Transition-Metal-Catalyzed Reductive Transformation of Carboxylic Acid Derivatives Using Hydrosilanes. 京都大学, 2014, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2014-07-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18521>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	叢 聡
論文題目	Transition-Metal-Catalyzed Reductive Transformation of Carboxylic Acid Derivatives Using Hydrosilanes (遷移金属触媒存在下ヒドロシランを用いたカルボン酸誘導体の還元的分子変換反応)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、遷移金属触媒存在下、シラン誘導体を還元剤として用いるカルボン酸誘導体の還元的な分子変換反応の開発に関する研究成果をまとめたものであって、1章から5章および序章により構成されている。</p> <p>序章では、有機合成反応における有用化合物であるアルデヒド誘導体の遷移金属触媒を用いる合成法について概観するとともに、その合成における現在まで未解決の種々の問題点を提起した。また、有機合成化学において有用反応であるが、まだその効率に問題のあるアルデヒドを基質として用いる不飽和化合物のヒドロアシル化反応についても触れている。さらにヒドロシランを基質とした種々の不飽和化合物のヒドロシリル化反応について、具体的な例を挙げるとともに、カルボン酸誘導体の還元的分子変換反応の開発における戦略を示した。</p> <p>第1章では、パラジウム触媒を用いる酸塩化物からアルデヒドを合成する反応について述べられている。申請者は、市販されており入手容易なパラジウム錯体 <math>\text{Pd}(\text{dba})_2</math> とリン配位子 (<math>\text{P}(\text{Mes})_3</math>) との混合物を触媒とし、また取扱いの比較的容易なヒドロシランを還元剤として用いることにより、様々な官能基を有する酸塩化物から対応するアルデヒドが高収率、高選択的に得られることを見出した。この反応では、従来の合成法に比べ、より穏和な条件でより効率良くアルデヒドが得られる。中でも、脂肪族酸塩化物を基質とした反応においても、多くの遷移金属触媒反応において見られる脱カルボニル化反応などの副反応は起こらずにアルデヒドが良好な収率で得られることが明らかとなった。</p> <p>第2章では、パラジウム触媒を用いる酸無水物のアルデヒドへの還元反応について述べている。カルボン酸から一段階で容易に合成できる酸無水物は、第1章で用いた酸塩化物に比べて安定であり取り扱い容易な化合物群である。低原子価パラジウム錯体は酸無水物の炭素－酸素結合 <math>[\text{C}(\text{O})-\text{O}]</math> に酸化的付加することが知られており、ヒドロシランを作用させれば対応するアルデヒドが触媒的に得られるのではないかと着想した。申請者は <math>\text{Pd}(\text{dba})_2</math> と配位子として <math>\text{P}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_3</math> を用いることにより、種々の酸無水物のアルデヒドへの還元反応が高収率で進行することを見出した。ここで申請者は異なる酸無水物間の交換反応が容易に進行する事実に着目し、かさ高いピバル酸無水物を添加し、2.2当量のヒドロシランを用いると酸無水物1モルから約2モルのアルデヒドが原子効率的に得られることを明らかにした。</p> <p>第3章では、パラジウム触媒を用いるカルボン酸のアルデヒドへの還元反応について述べている。カルボン酸から還元的に直接アルデヒドを合成することは困難である。通常は、カルボン酸よりもより反応性の高い誘導体である対応する酸塩化物やエステルにまず変換し、その後に適切な還元剤を用いてアルデヒドを得る方法が一般的である。し</p>			

かし、このような手法では誘導体化段階として合成過程が一段階増え、より反応の効率は低下する。2章で述べたように、申請者は温和な条件で、酸無水物から効率良くアルデヒドを合成するパラジウム触媒反応を見出した。ここで申請者は、カルボン酸にピバル酸無水物を添加すると系中で混合酸無水物が生成することに着目した。触媒として  $\text{Pd}(\text{dba})_2$  と単座ホスフィン配位子 ( $\text{P}(p\text{-Tol})_3$ ) との組み合わせを用い、ピバル酸無水物存在下でカルボン酸とヒドロシランを作用させたところ、様々な置換基を有するカルボン酸から高収率でアルデヒドを得ることに成功した。さらに、中間体混合酸無水物の系中での生成速度差に注目し、芳香族カルボン酸共存下における脂肪族カルボン酸からの優先的アルデヒド生成を見出した。

第4章では、パラジウム触媒を用いる酸無水物とアレンの形式的なヒドロアシル化反応について記述している。ヒドロアシル化反応は、不飽和化合物に水素とアシル基を同時に導入することができる原子効率の高い有用な反応である。しかし、分子間ヒドロアシル化反応の開発は、副反応である脱カルボニル化反応の抑制が困難であること、また反応の選択性がいまだ低いなど、まだ発展途上にある。申請者は第2章における研究過程において、酸無水物がよいアシル源となることを見出した。そこで、触媒前駆体として  $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$  を用い酸無水物とアレンをヒドロシラン存在下において反応させたところ、アレンの形式的なヒドロアシル化反応が進行し、 $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンが高位置および高立体選択的に良好な収率で得られることを見出した。本触媒系は、酸無水物のパラジウムへの酸化的付加により生成するアシルパラジウム錯体にアレンが挿入し、安定な  $\pi$ -アリルパラジウム錯体が生成することにより脱カルボニル化反応が抑えられることが鍵であると考えられる。

第5章では、触媒として酸化鉄 ( $\text{FeO}$ ) を用いて酸塩化物からアルデヒドを合成する反応について述べている。申請者はパラジウムなどの貴金属触媒ではなく、自然界に豊富に存在する鉄を用いる触媒系の開発を目指し、酸塩化物からアルデヒドへの還元反応が酸化鉄触媒とヒドロシランを還元剤として用いることにより進行することを見出した。詳細な反応条件の検討により、酸化鉄、リン配位子および還元剤であるフェニルシランを反応させることにより活性種を生成させ、続いて酸塩化物を添加する方法が最適であることを見出した。いくつかの比較実験により、本反応は用いた溶媒中に溶出した均一系鉄触媒により進行していることを示唆する結果が得られている。